

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261968

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08K 5/13
C08K 5/1545
C08K 5/36
C08K 5/527
C08L 23/04
C08L 23/10

(21)Application number : 2000-070793

(22)Date of filing : 14.03.2000

(71)Applicant : YOSHITOMI FINE CHEMICALS LTD

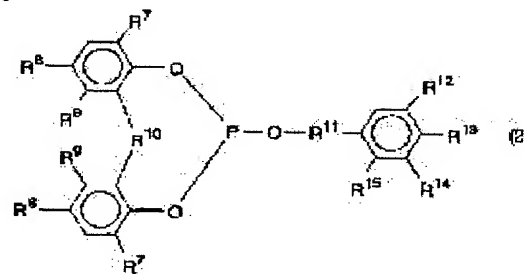
(72)Inventor : INOUE TAKESHI
HORIE MATSUICHI

(54) STABILIZER COMPOSITION FOR ORGANIC POLYMER MATERIAL CONTAINING DIOXAPHOPHEPINE COMPOUND AND ORGANIC POLYMER MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic polymer material composition having excellent processing stability and high heat-resistance by using a stabilizer composition as the stabilizer for the organic polymer material such as a synthetic resin.

SOLUTION: The objective stabilizer composition for an organic polymer material contains (a) a 6-hydroxychroman compound, (b) a phosphorus-based antioxidant of general formula (2) and (c) a phenolic antioxidant. The content of the component (a) is 0.5-10 wt.% based on the sum of the components (a), (b) and (c). The organic polymer material composition is produced by adding the above stabilizer composition to an organic polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261968

(P2001-261968A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001. 9. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13	
5/1545		5/1545	
5/36		5/36	
5/527		5/527	

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-70793 (P2000-70793)

(22) 出願日 平成12年3月14日 (2000. 3. 14)

(71) 出願人 396020464

吉富ファインケミカル株式会社

大阪府大阪市中央区平野町二丁目4番9号

(72) 発明者 井上 健

福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉

富ファインケミカル株式会社研究開発部研
究所内

(72) 発明者 堀江 松一

三重県三重郡楠町大字北五味塚1480番地

吉富ファインケミカル株式会社研究開発部
研究所久寿分室内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジオキサホスフェピン化合物を含有する有機高分子材料用安定剤組成物および有機高分子材料組成物

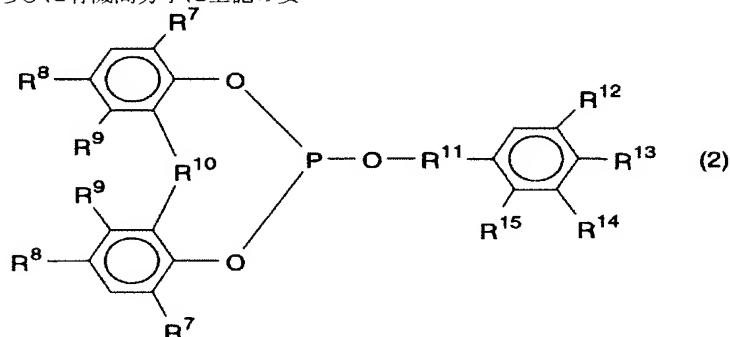
(57) 【要約】

【解決手段】 (a) 6-ヒドロキシクロマン化合物、
(b) 下記一般式 (2) のリン系酸化防止剤、および
(c) フェノール系酸化防止剤を含有し、成分 (a) と
成分 (b) と成分 (c) との総量に対して、成分 (a)
を 0. 5 重量% ~ 1 0 重量% の割合で含有する有機高分子
材料用安定剤組成物、ならびに有機高分子に上記の安

定剤組成物を配合してなる有機高分子材料組成物。

【効果】 本発明の安定剤組成物を合成樹脂などの有機
高分子材料の安定剤として使用することにより、加工安
定性に優れ、加えて耐熱性も良好な有機高分子材料組成
物を得ることができる。

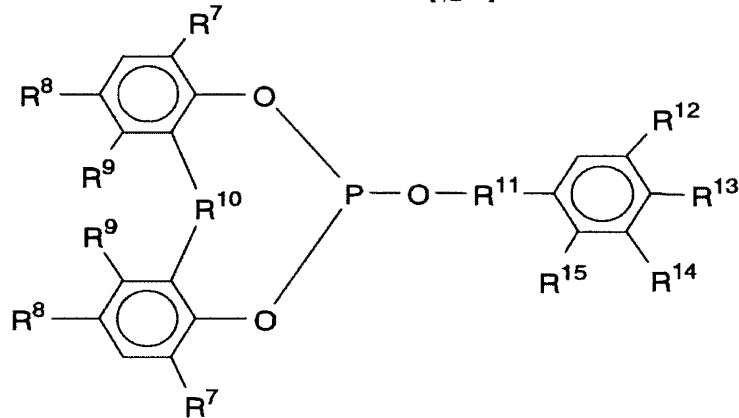
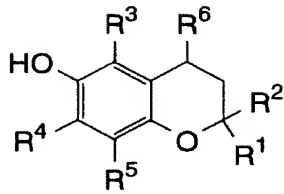
【化 1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) : 一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R^7 および R^8 は各々同一または異なってもよく、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 1～4 のアルキル基で置換された炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 7～12 のアラルキル基またはフェニル基を示し、 R^9 は各々同一または異なってもよく、水素原子または炭素数 1～8 のアルキル基を示し、 R^{10} は直接結合、メチレン基、 $-\text{CH}(\text{R}^{16})-$ 基 (R^{16} は炭素数 1～7 のアルキル基または炭素数 5～8 のシクロアルキル基を示す。) または硫黄原子を示し、 R^{11} は炭素数 2～8 のアルキレン基または $^*\text{-CO-}\text{R}^{17}$ 基 (R^{17} は直接結合または炭素数 1～8 のアルキレン基を示し、 * は酸素原子側に結合していることを示す。) を示し、 R^{12} および R^{14} は同一または異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 1～4 のアルキル基で置換された炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 7～12 のアラルキル基またはフェニル基を示し、 R^{13} および R^{15} は、いずれか一方がヒドロキシ基、炭素数 1～8 のアルコキシ基または炭素数 7～12 のアラルキルオキシ基を示し、もう一方が水素原子または炭素数 1～8 のアルキル基を示す。) により表される化合物の少なくとも 1 種、および

(c) : フェノール系酸化防止剤を含有し、成分 (a) と成分 (b) と成分 (c) との総量に対して、成分 (a) を 0.5 重量%～10 重量%、成分 (b) と成分 (c) との総量を 99.5 重量%～90 重量%の割合で含有する有機高分子材料用安定剤組成物。

(式中、 R^1 は炭素数 1～18 のアルキル基または炭素数 2～18 のアルケニル基を示し、 R^2 は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 R^3 、 R^4 および R^5 は同一または異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 R^6 は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を示す。) により表される化合物の少なくとも 1 種、

(b) : 一般式 (2)

【化 2】

【請求項 2】 成分 (a) と成分 (b) と成分 (c) との総量に対して、成分 (a) を 1 重量%～5.5 重量%、成分 (b) と成分 (c) との総量を 99 重量%～94.5 重量%の割合で含有する請求項 1 に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

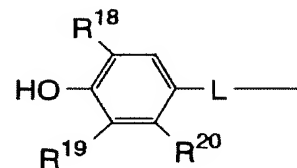
【請求項 3】 成分 (a) と成分 (b) と成分 (c) との総量に対して、成分 (a) を 1 重量%～4.5 重量%、成分 (b) と成分 (c) との総量を 99 重量%～95.5 重量%の割合で含有する請求項 2 に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【請求項 4】 R^1 が炭素数 1～5 のアルキル基または炭素数 2～5 のアルケニル基である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【請求項 5】 成分 (b) が、6-[3-(3-第 3 級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ第 3 級ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェビンである請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【請求項 6】 成分 (c) が、一般式 (3)

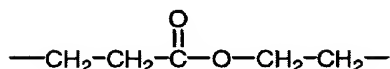
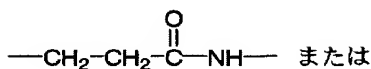
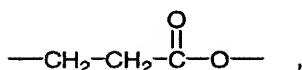
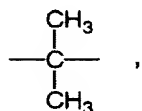
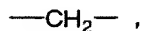
【化 3】



(式中、 R^{18} は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 R^{19}

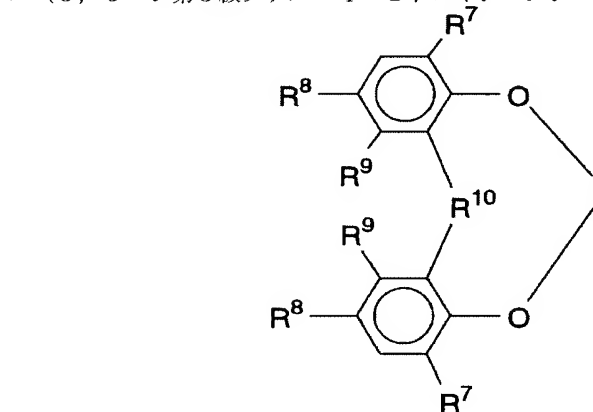
は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、R²⁰ は水素原子またはメチル基を示し、L は、

【化 4】



を示す。)により表される構造を分子内に 1 または 2 以上含む化合物である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【請求項 7】 成分 (c) が、テトラキス [3- (3, 5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン、n-オクタデシル 3- (3, 5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、および 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリ



(式中、R⁷およびR⁸は各々同一または異なってもよく、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 1～4 のアルキル基で置換された炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 7～12 のアラルキル基またはフェニル基を示し、R⁹は各々同一または異なってもよく、水素原子または炭

素 1～8 のアルキル基を示し、R¹⁰ は直接結合、メチレン基、-CH(R¹⁶)-基 (R¹⁶ は炭素数 1～7 のアルキル基または炭素数 5～8 のシクロアルキル基を示す。) または硫黄原子を示し、R¹¹ は炭素数 2～8 のアルキレン基または*-C(=O)-R¹⁷-基 (R¹⁷ は直接結合または炭素数 1～8 のアルキレン基を示し、*は酸素原

【請求項 8】 成分 (b) の配合量と、成分 (c) の配合量の重量比が、9 : 1～1 : 9 である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

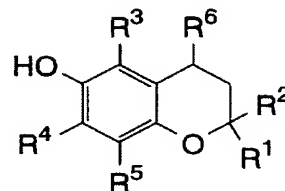
【請求項 9】 成分 (b) の配合量と、成分 (c) の配合量の重量比が、4 : 1～1 : 4 である請求項 8 に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【請求項 10】 有機高分子に、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料用安定剤組成物を配合してなる有機高分子材料組成物。

【請求項 11】 さらに硫黄系酸化防止剤および/または光安定剤を含有する請求項 10 に記載の有機高分子材料組成物。

【請求項 12】 (a) : 一般式 (1)

【化 5】



(式中、R¹は炭素数 1～18 のアルキル基または炭素数 2～18 のアルケニル基を示し、R²は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、R³、R⁴およびR⁵は同一または異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を示し、R⁶は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を示す。)により表される化合物の少なくとも 1 種、

(b) : 一般式 (2)

【化 6】

素数 1～8 のアルキル基を示し、R¹⁰ は直接結合、メチレン基、-CH(R¹⁶)-基 (R¹⁶ は炭素数 1～7 のアルキル基または炭素数 5～8 のシクロアルキル基を示す。) または硫黄原子を示し、R¹¹ は炭素数 2～8 のアルキレン基または*-C(=O)-R¹⁷-基 (R¹⁷ は直接結合または炭素数 1～8 のアルキレン基を示し、*は酸素原

子側に結合していることを示す。)を示し、 R^{12} および R^{14} は同一または異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 1～4 のアルキル基で置換された炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 7～12 のアラルキル基またはフェニル基を示し、 R^{13} および R^{15} は、いずれか一方がヒドロキシ基、炭素数 1～8 のアルコキシ基または炭素数 7～12 のアラルキルオキシ基を示し、もう一方が水素原子または炭素数 1～8 のアルキル基を示す。)により表される化合物の少なくとも 1 種、

(c) : フェノール系酸化防止剤、および

(d) : 有機高分子を含有する有機高分子材料組成物であって、有機高分子材料組成物 100 重量部に対して、成分 (a) を 0.0005 重量部～0.010 重量部の範囲で含有する有機高分子材料組成物。

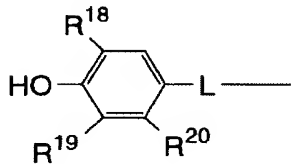
【請求項 13】 R^1 が炭素数 1～5 のアルキル基または炭素数 2～5 のアルケニル基である請求項 12 に記載の有機高分子材料組成物。

【請求項 14】 有機高分子材料組成物 100 重量部に対して、成分 (a) を 0.001 重量部～0.005 重量部の範囲で含有する請求項 12 または 13 に記載の有機高分子材料組成物。

【請求項 15】 成分 (b) が、6-〔3-(3-第 3 級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ〕-2,4,8,10-テトラ第 3 級ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1,3,2〕ジオキサホスフェピンである請求項 12～14 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料組成物。

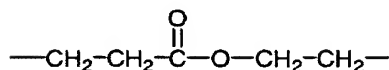
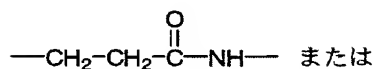
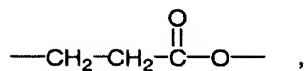
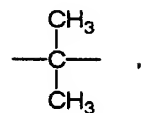
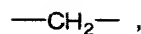
【請求項 16】 成分 (c) が、一般式 (3)

【化 7】



(式中、 R^{18} は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 R^{19} は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 R^{20} は水素原子またはメチル基を示し、L は、

【化 8】



を示す。)により表される構造を分子内に 1 または 2 以上含む化合物である請求項 12～15 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料組成物。

【請求項 17】 成分 (c) が、テトラキス〔3-(3,5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル〕メタン、n-オクタデシル 3-(3,5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリス〔3,5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシベンジル〕イソシアヌレート、および 1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス〔3,5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシベンジル〕ベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 16 に記載の有機高分子材料組成物。

【請求項 18】 成分 (b) の配合量と、成分 (c) の配合量の重量比が、9:1～1:9 である請求項 12～17 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料組成物。

【請求項 19】 成分 (b) の配合量と、成分 (c) の配合量の重量比が、4:1～1:4 である請求項 18 に記載の有機高分子材料組成物。

【請求項 20】 有機高分子が、合成樹脂である請求項 12～19 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料組成物。

【請求項 21】 有機高分子が、ポリオレフィン系樹脂である請求項 12～19 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料組成物。

【請求項 22】 有機高分子が、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂との混和物または相溶性重合体、ポリエチレン系樹脂および/またはポリプロピレン系樹脂を含む相溶性重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、またはエチレン-プロピレン共重合体である請求項 12～19 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料組成物。

【請求項 23】 さらに硫黄系酸化防止剤および/また

は光安定剤を含有する請求項 12～22 のいずれか 1 項に記載の有機高分子材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化、熱、光により劣化を起こす有機高分子材料に対して、加工時および使用時に経時的な熱履歴を受けても、物性変化や外観変化などの品質低下を起こし難い安定化された有機高分子材料組成物に関する。本発明はまた安定化された有機高分子材料組成物を得るために用いる添加剤である有機高分子材料用安定剤組成物に関する。

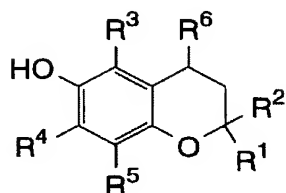
【0002】

【従来の技術】天然高分子、合成高分子、油脂、潤滑油、作動油などの有機化合物よりなる有機高分子材料は酸化、熱、光などにより劣化を受けて有用性を減じるために、この劣化を防止することを目的として有機高分子材料中に種々の安定剤、所謂酸化防止剤を添加し、劣化を受けにくい有機高分子材料組成物を得ている。本発明の有機高分子材料用安定剤組成物の一成分である一般式

(1)

【0003】

【化 9】



【0004】(式中、R¹は炭素数 1～18 のアルキル基または炭素数 2～18 のアルケニル基を示し、R²は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、R³、R⁴および R⁵は同一または異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を示し、R⁶は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を示す。)により表される化合物は、油脂およびポリオレフィンの酸化防止剤として広く知られている化合物である。

【0005】例えば、R¹および R²がともにメチル基である一般式 (1) の化合物は、特公昭 42-11064 号、米国特許 3476772 号、ケミカルアブストラクツ 70 巻第 2500 項目、同 50 巻第 15104 項目、同 72 巻第 13900 項目、ドイツ特許 114916 号、特開昭 49-72338 号の公報または抄録誌などに酸化防止剤として記載されている。これらの 6-ヒドロキシクロマン化合物を配合した有機高分子材料は、着色が著しい点が解決されていないことから、これらの 6-ヒドロキシクロマン化合物は酸化防止剤として広く使用されるには至っていない。

【0006】また、R¹が炭素数 16 のアルキル基などであり、R²がメチル基であるビタミン E (トコフェロール) は、天然物であることから食品の酸化防止を目的

として広く用いられている。

【0007】1930 年代にはフェノール系化合物が研究開発され、特に幾つかの酸化防止剤は広範囲に用いられている。

【0008】例えば、汎用されているフェノール系酸化防止剤として、n-オクタデシル 3-(3, 5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、テトラキス [3-(3, 5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンなどが挙げられる。

【0009】1940 年代にはリン系化合物が研究開発され、特に幾つかの酸化防止剤は広範囲に用いられている。例えば、特開平 11-222493 号公報には、6-[3-(3-第 3 級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ第 3 級ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェビンが記載されていて、上記文献には、この化合物を含む組成物が有機高分子材料用安定剤として効果を示すことが記載されている。

【0010】また、この他にも例えば、トリス (2, 4-ジ第 3 級ブチルフェニル) ホスファイト、ビス (2, 4-ジ第 3 級ブチル-6-メチルフェニル) エチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ビス (2, 4-ジ第 3 級ブチル-6-メチルフェニル) メチルホスファイトなどのアリールホスファイト化合物が酸化防止剤として用いられている。

【0011】また、例えば、ビス (2, 4-ジ第 3 級ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6-ジ第 3 級ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス [2, 4-ジ (1-フェニル-1, 1-ジメチルメチル) フェニル] ペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 4, 6-トリ第 3 級ブチルフェニル)-2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジホスファイト、ビスイソデシルオキシペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4, 6-トリ第 3 級ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイトなどのペンタエリスリトールホスファイト化合物が酸化防止剤として用いられている。

【0012】また、例えば、テトラキス (2, 4-ジ第 3 級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス (2, 4-ジ第 3 級ブチル-5-

メチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイトなどのホスホナイト化合物やこれらの化合物を含む組成物が酸化防止剤として用いられている。

【0013】さらに、例えば、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ第3級ブチルフェニル) 2 - エチルヘキシルホスファイト、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ第3級ブチル - 12 - メチル - ジベンゾ [d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、2, 2', 2'' - ニトリロ [トリエチルトリス (3, 3' 5, 5' - テトラ第3級ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル) ホスファイト] などのビスアリーラルアルキルホスファイト (オキサホスホシン) 化合物が酸化防止剤として用いられている。

【0014】また、異なった効果を同時に発現させたり、相乗効果を得るために、複数の種類の酸化防止剤を組み合わせて使用することも行なわれている。

【0015】例えば、特開昭53-78248号公報には、6 - ヒドロキシクロマン化合物と、フェノール系酸化防止剤である2, 6 - ジ第3級ブチル - 6 - メチルフェノールやテトラキス [3 - (3, 5 - ジ第3級ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタンを配合したポリオレフィン組成物を用いることにより黄変を防止する方法が記載されている。同公報には、樹脂100重量部に対し、6 - ヒドロキシクロマン化合物を0.005~0.5重量部、好ましくは0.01~0.2重量部を、フェノール系酸化防止剤を0.005~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部を添加することが記載されている。

【0016】また、特開昭53-114852号公報には、6 - ヒドロキシクロマン化合物と、フェノール系酸化防止剤である2, 6 - ジ第3級ブチル - 4 - メチルフェノールや2, 2 - メチレンビス(4 - エチル - 6 - 第3級ブチル) フェノールなどを配合することにより優れた安定性を有するポリオレフィンが得られることが記載されている。同公報には、樹脂100重量部に対し、6 - ヒドロキシクロマン化合物を0.005~0.5重量部、好ましくは0.01~0.2重量部を、フェノール系酸化防止剤を0.01~5重量部、好ましくは0.05~1.0重量部を配合することが記載されている。

【0017】ところで、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤とは双方が異なった作用を示すという観点から、これらを併用して用いることが提案されており、リン系化合物を合成樹脂の加工時の二次酸化防止剤として、ヒンダードフェノール化合物を一次酸化防止剤として、併用して使用することにより、安定化された有機高分子材料の着色を改善することが知られており広く用いられている。

【0018】例えば、特公平4-69657号公報には、6 - ヒドロキシクロマン化合物とテトラキス(2, 4 - ジ第3級ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニル

ンジホスファイトをそれぞれ0.01~1重量%配合したポリオレフィン組成物について記載されている。

【0019】また、特開昭63-137941号公報、特開昭62-86036号公報、特開平2-225542号公報、特開昭63-105060号、米国特許4806580号明細書にも、ビタミンEまたはビタミンEに類似の構造を有する6 - ヒドロキシクロマン化合物とリン系酸化防止剤とを組合わせて用いることが記載されている。

【0020】近年、3 - アリールベンゾフラノン化合物がリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤とを併用する場合の相乗化剤として開発されている。例えば、特開平7-233160号公報の段落番号0226に記載された実施例14に、本発明と同様な目的で使用することができる3 - (3, 4 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ第3級ブチル - 3H - ベンゾフラン - 2 - オン (同出願では、化合物103と表記) が記載されている。1997年2月23日~26日に米国テキサス州ヒューストンにて行われたポリオレフィンに関する国際会議 (Polyolefins X international conference) にて発表された「ポリマー安定化による飛躍的な進歩 (A major breakthrough in polymer stabilization)」と題するC. Krohnkeによる講演の資料にも記載されており、フェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤の相乗化剤として記載されている。しかしながら、この相乗化効果については、満足できるものではなかった。

【0021】国際公開WO97/49758には、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤およびビタミンEを含有し、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との重量比が2:1~1:4であり、フェノール系酸化防止剤とビタミンEとの重量比が2:1~10:1である、ポリエチレンをベースとする熱可塑性重合体の安定化用安定剤組成物が記載されている。WO97/49758には、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との重量比が1:1であり、フェノール系酸化防止剤とビタミンEの重量比が5:1であることが好ましいと記載されている。WO97/49758には、リン系酸化防止剤として、トリス(2, 4 - ジ第3級ブチルフェニル) ホスファイトのようなアリーラルホスファイト化合物、ビス(2, 4 - ジ第3級ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイトのようなペンタエリスリトールホスファイト化合物、テトラキス(2, 4 - ジ第3級ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイトのようなビフェニルホスホナイト化合物、あるいは6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ第3級ブチル - 12 - メチル - ジベンゾ [d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン(2, 2 - エチリデン - ビス(4, 6 - ジ第3級ブチルフェニル) フルオロホスホナイトともいう)、2, 2', 2'' - ニトリロ [トリエチルトリス(3, 3' 5, 5' - テトラ第3級ブチル -

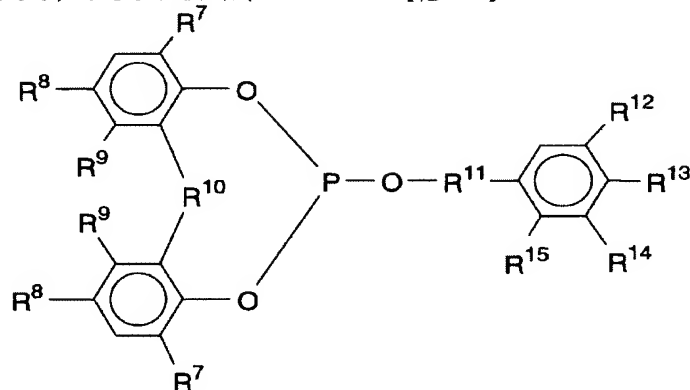
1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル) ホスファイト] のようなビスアリールアルキルホスファイト化合物が開示されている。しかしながら、本発明で用いる後記一般式(2)で表されるリン系酸化防止剤を使用することは、WO97/49758には開示されていない。

【0022】本発明者らは、先に、汎用のフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤に、少量の6-ヒドロキシクロマン化合物を併用することにより、加工安定性の優れた有機高分子材料を得ることのできる安定剤組成物が提供されることを見出し、特許出願している。これらの特許出願は、WO99/18154、WO00/00540、WO99/54394として国際公開されている。

【0023】国際公開WO99/18154には、6-ヒドロキシクロマン化合物、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤を含有し、これらの総量に対して、6-ヒドロキシクロマン化合物を1~6.5重量%の割合で含有する有機高分子材料用安定剤組成物が記載されている。

【0024】また国際公開WO00/00540には、ビタミンE、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤を含有し、これらの総量に対して、ビタミンEを0.5~5.5重量%の割合で含有する有機高分子材料用安定剤組成物が記載されている。

【0025】さらに、WO99/54394には、6-



【0030】(式中の各記号は下記で定義するとおりである。)で表される特定のリン系酸化防止剤を使用することにより、従来知られている安定剤組成物に比べて、加工安定性、耐熱性に対する効果に優れた安定剤組成物を提供できることを見出し、本発明を完成するに到った。

【0031】本発明は、以下に関する。

[1] (a) : 一般式(1)

【0032】

【化11】

ヒドロキシクロマン化合物、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤を含有し、これらの総量に対して、6-ヒドロキシクロマン化合物を0.5~10重量%の割合で含有する有機高分子材料用安定剤組成物が記載されている。

【0026】最近では高速成型のための成型温度の高温化やエンジニアリングプラスチック等とのアロイによる高温成型などのため、更に耐熱性に加えて、加工安定性に対して効果のある優れた酸化防止剤の要求が高まってきており、これら公知の安定剤組成物はその目的のためにはいまだ十分に満足されるものではない。また、耐熱性に加えて、加工安定性に対して、少量の添加であっても効果のある酸化防止剤の要求も高まっている。

【0027】

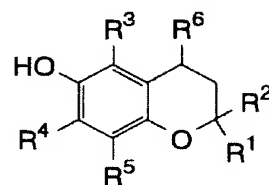
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、加工安定性に優れ、加えて耐熱性も良好な有機高分子材料を得るための酸化防止剤を提供することにある。また本発明の目的は、加工安定性に優れ、加えて耐熱性も良好な有機高分子材料を提供することにある。

【0028】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、リン系酸化防止剤として一般式(2)

【0029】

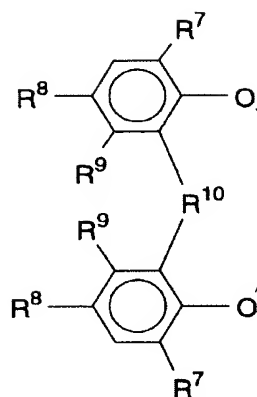
【化10】



【0033】(式中、R¹は炭素数1~18のアルキル基または炭素数2~18のアルケニル基を示し、R²は炭素数1~5のアルキル基を示し、R³、R⁴およびR⁵は同一または異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示し、R⁶は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す。)により表される化合物[以下、6-ヒドロキシクロマン化合物

13

(1) と同じく] の少なくとも1種、
(b) : 一般式 (2)



【0035】 (式中、 R^7 および R^8 は各々同一または異なっているとしてもよく、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基またはフェニル基を示し、 R^9 は各々同一または異なっているとしてもよく、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^{10} は直接結合、メチレン基、 $-\text{CH}(\text{R}^{16})-$ 基 (R^{16} は炭素数1～7のアルキル基または炭素数5～8のシクロアルキル基を示す。) または硫黄原子を示し、 R^{11} は炭素数2～8のアルキレン基または $-\text{CO}-\text{R}^{17}-$ 基 (R^{17} は直接結合または炭素数1～8のアルキレン基を示し、 $*$ は酸素原子側に結合していることを示す。) を示し、 R^{12} および R^{14} は同一または異なっているとしてもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基またはフェニル基を示し、 R^{13} および R^{15} は、いずれか一方がヒドロキシ基、炭素数1～8のアルコキシ基または炭素数7～12のアラルキルオキシ基を示し、もう一方が水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す。) により表される化合物の少なくとも1種、および

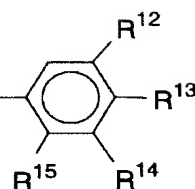
(c) : フェノール系酸化防止剤を含有し、成分(a)と成分(b)と成分(c)との総量に対して、成分(a)を0.5重量%～10重量%、成分(b)と成分(c)との総量を99.5重量%～90重量%の割合で含有する有機高分子材料用安定剤組成物。

【0036】 [2] 成分(a)と成分(b)と成分(c)との総量に対して、成分(a)を1重量%～5.5重量%、成分(b)と成分(c)との総量を99重量%～94.5重量%の割合で含有する[1]に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【0037】 [3] 成分(a)と成分(b)と成分(c)との総量に対して、成分(a)を1重量%～4.5重量%、成分(b)と成分(c)との総量を99重量%

14

【0034】
【化12】



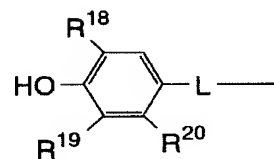
%～95.5重量%の割合で含有する[2]に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【0038】 [4] R^1 が炭素数1～5のアルキル基または炭素数2～5のアルケニル基である[1]～[3]のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【0039】 [5] 成分(b)が、6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ第3級ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェニンである[1]～[4]のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【0040】 [6] 成分(c)が、一般式(3)

【0041】
【化13】



【0042】 (式中、 R^{18} は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^{19} は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{20} は水素原子またはメチル基を示し、Lは、

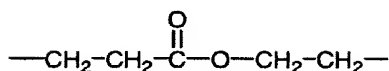
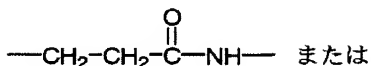
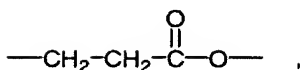
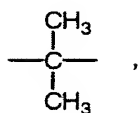
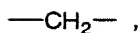
【0043】
【化14】

40

30

50

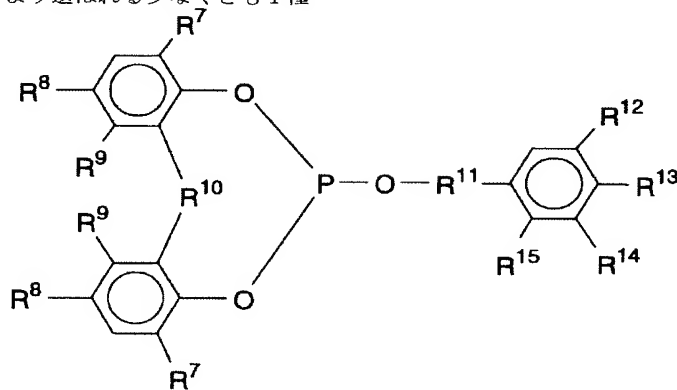
15



【0044】を示す。）により表される構造を分子内に1または2以上含む化合物である[1]～[5]のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【0045】[7]成分(c)が、テトラキス[3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、n-オクタデシル

3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、および1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種



【0054】(式中の各記号は前記[1]と同義である。)により表される化合物の少なくとも1種、

(c):フェノール系酸化防止剤、および

(d):有機高分子を含有する有機高分子材料組成物であって、有機高分子材料組成物100重量部に対して、成分(a)を0.0005重量部～0.010重量部の範囲で含有する有機高分子材料組成物。

【0055】[13]R¹が炭素数1～5のアルキル基または炭素数2～5のアルケニル基である[12]に記

20

16

である[6]に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【0046】[8]成分(b)の配合量と、成分(c)の配合量の重量比が、9:1～1:9である[1]～[7]のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

【0047】[9]成分(b)の配合量と、成分(c)の配合量の重量比が、4:1～1:4である[8]に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

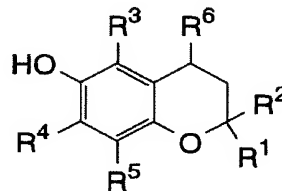
【0048】[10]有機高分子に、[1]～[9]のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物を配合してなる有機高分子材料組成物。

【0049】[11]さらに硫黄系酸化防止剤および/または光安定剤を含有する[10]に記載の有機高分子材料組成物。

【0050】[12](a):一般式(1)

【0051】

【化15】



【0052】(式中の各記号は前記[1]と同義である。)により表される化合物の少なくとも1種、

(b):一般式(2)

【0053】

【化16】

載の有機高分子材料組成物。

【0056】[14]有機高分子材料組成物100重量部に対して、成分(a)を0.001重量部～0.005重量部の範囲で含有する[12]または[13]に記載の有機高分子材料組成物。

【0057】[15]成分(b)が、6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ第3級ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェビ

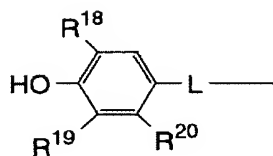
50

ンである〔12〕～〔14〕のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

【0058】〔16〕成分(c)が、一般式(4)

【0059】

【化17】



【0060】(式中の各記号は前記〔6〕と同義である。)により表される構造を分子内に1または2以上含む化合物である〔12〕～〔15〕のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

【0061】〔17〕成分(c)が、テトラキス〔3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル〕メタン、n-オクタデシル

3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリス〔3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル〕イソシアレート、および1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス〔3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル〕ベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種である〔16〕に記載の有機高分子材料組成物。

【0062】〔18〕成分(b)の配合量と、成分(c)の配合量の重量比が、9:1～1:9である〔12〕～〔17〕のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

【0063】〔19〕成分(b)の配合量と、成分(c)の配合量の重量比が、4:1～1:4である〔18〕に記載の有機高分子材料組成物。

【0064】〔20〕有機高分子が、合成樹脂である〔12〕～〔19〕のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

【0065】〔21〕有機高分子が、ポリオレフィン系樹脂である〔12〕～〔19〕のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

【0066】〔22〕有機高分子が、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂との混合物または相溶性重合体、ポリエチレン系樹脂および／またはポリプロピレン系樹脂を含む相溶性重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、またはエチレン-プロピレン共重合体である〔12〕～〔19〕のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

【0067】〔23〕さらに硫黄系酸化防止剤および／または光安定剤を含有する〔12〕～〔22〕のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

【0068】

【発明の実施の形態】本発明の有機高分子材料用安定剤

組成物の構成成分である6-ヒドロキシクロマン化合物(1)における置換基について説明する。

【0069】R¹は炭素数1～18のアルキル基または炭素数2～18のアルケニル基であり、当該アルキル基またはアルケニル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブタン-1-イル基、2-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブタン-3-イル基、2-メチルブタン-4-イル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、4-メチルペント-3-エニル基(-CH₂CH₂CH=C(CH₃)-CH₃基)、4, 8, 12-トリメチルトリデシル基(-{CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)}₃-CH₃基)、4, 8, 12-トリメチル-3, 7, 11-トリデカトリエニル基(-{CH₂CH₂CH=C(CH₃)}₃-CH₃基)などが挙げられる。

【0070】R¹の好ましい基としては、炭素数1～5のアルキル基または炭素数2～5のアルケニル基が挙げられ、より好ましくは、R¹は炭素数1～5のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

【0071】R¹の別の好ましい基としては、炭素数12～18のアルキル基または炭素数12～18のアルケニル基が挙げられ、例えば、4, 8, 12-トリメチルトリデシル基(-{CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)}₃-CH₃基)、4, 8, 12-トリメチル-3, 7, 11-トリデカトリエニル基(-{CH₂CH₂CH=C(CH₃)}₃-CH₃基)などが挙げられる。より好ましくは、R¹は12～18のアルキル基であり、特に好ましくは4, 8, 12-トリメチルトリデシル基(-{CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)}₃-CH₃基)である。R¹として最も好ましい基は、メチル基である。

【0072】R²は炭素数1～5のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブタン-1-イル基、2-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブタン-3-イル基、2-メチルブタン-4-イル基、ネオペンチル基などが挙げられる。R²として好ましい基は、メチル基である。

【0073】R³、R⁴、およびR⁵は、同一または異なっているとしてもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝

鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基などが挙げられる。

【0074】 R^3 、 R^4 、および R^5 の好ましい例としては、水素原子、メチル基、イソプロピル基、第3級ブチル基が挙げられ、特に好ましい基としては、水素原子、メチル基が挙げられ、なかでもメチル基が最も好ましい。

【0075】 R^6 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブタン-1-イル基、2-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブタン-3-イル基、2-メチルブタン-4-イル基、ネオペンチル基などが挙げられる。 R^6 として好ましいものは、水素原子である。

【0076】6-ヒドロキシクロマン化合物(1)としては、具体的には以下の化合物が挙げられるがこれに限られるものではない。

2, 2-ジメチル-6-ヒドロキシクロマン
 2, 2, 5-トリメチル-7-第3級ブチル-6-ヒドロキシクロマン
 2, 2, 5-トリメチル-8-第3級ブチル-6-ヒドロキシクロマン
 2, 2, 7, 8-テトラメチル-6-ヒドロキシクロマン
 2, 2, 5, 7-テトラメチル-6-ヒドロキシクロマン
 2, 2, 5, 8-テトラメチル-6-ヒドロキシクロマン
 2, 2-ジメチル-7-第3級ブチル-6-ヒドロキシクロマン
 4-イソプロピル-2, 2, 5-トリメチル-7-第3級ブチル-6-ヒドロキシクロマン
 2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマン
 4-イソプロピル-2, 2-ジメチル-7-第3級ブチル-6-ヒドロキシクロマン
 2, 2-ジメチル-5-第3級ブチル-6-ヒドロキシクロマン
 2, 5, 7, 8-テトラメチル-2-(4-メチルペント-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマン
 2, 5-ジメチル-8-第3級ブチル-2-(4-メチルペント-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマン
 2-メチル-2-(4-メチルペント-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマン
 2, 2, 5-トリメチル-6-ヒドロキシクロマン

2, 2, 7-トリメチル-6-ヒドロキシクロマン
 2, 2, 8-トリメチル-6-ヒドロキシクロマン
 α -トコフェロール(R^1 は4, 8, 12-トリメチルトリデシル基、 R^2 はメチル基、 R^3 と R^4 と R^5 はともにメチル基、 R^6 は水素原子)
 β -トコフェロール(R^1 は4, 8, 12-トリメチルトリデシル基、 R^2 はメチル基、 R^3 と R^5 はともにメチル基、 R^4 は水素原子、 R^6 は水素原子)
 γ -トコフェロール(R^1 は4, 8, 12-トリメチルトリデシル基、 R^2 はメチル基、 R^4 と R^5 はともにメチル基、 R^3 は水素原子、 R^6 は水素原子)
 δ -トコフェロール(R^1 は4, 8, 12-トリメチルトリデシル基、 R^2 はメチル基、 R^3 と R^4 はともに水素原子、 R^5 はメチル基、 R^6 は水素原子)
 トコール(R^1 は4, 8, 12-トリメチルトリデシル基、 R^2 はメチル基、 R^3 と R^4 と R^5 はともに水素原子、 R^6 は水素原子)
 ϵ -トコフェロール(R^1 は4, 8, 12-トリメチル-3, 7, 11-トリデカトリエニル基、 R^2 はメチル基、 R^3 と R^5 はともにメチル基、 R^4 は水素原子、 R^6 は水素原子)
 ξ_1 -トコフェロール(R^1 は4, 8, 12-トリメチル-3, 7, 11-トリデカトリエニル基、 R^2 はメチル基、 R^3 と R^4 と R^5 はともにメチル基、 R^6 は水素原子)
 ξ_2 -トコフェロール(R^1 は4, 8, 12-トリメチルトリデシル基、 R^2 はメチル基、 R^3 と R^4 はともにメチル基、 R^5 は水素原子、 R^6 は水素原子)
 η -トコフェロール(R^1 は4, 8, 12-トリメチルトリデシル基、 R^2 はメチル基、 R^3 と R^5 はともに水素原子、 R^4 はメチル基、 R^6 は水素原子)
 【0077】6-ヒドロキシクロマン化合物(1)としては、2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマンや各種トコフェロールが好ましく、この中でも2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマンが特に好ましい。
 【0078】本発明において、成分(a)は、6-ヒドロキシクロマン化合物(1)またはそれらの混合物であってもよく、例えば、上記各種トコフェロールまたはそれらの混合物であってもよい。
 【0079】本発明の有機高分子材料用安定剤組成物の構成成分である一般式(2)の化合物の置換基について説明する。
 【0080】 R^7 および R^8 は各々同一または異なってもよく、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基で置換された炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基またはフェニル基を示す。炭素数1～8のアルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル

基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、第3級ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、6-メチルヘプチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。炭素数5~8のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられる。炭素数1~4のアルキル基で置換された炭素数5~8のシクロアルキル基は、2個以上のアルキル基で置換されていてもよく、好ましくは1~3個のアルキル基で置換されている。シクロアルキル基上の置換基である炭素数1~4のアルキル基は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基などが挙げられる。炭素数1~4のアルキル基で置換された炭素数5~8のシクロアルキル基としては、例えば、2-メチルシクロペンチル基、2-メチルシクロヘキシル基、2-メチル-4-イソプロピルシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数7~12のアラルキル基は炭素数1~6の直鎖または分枝鎖アルキル部分を含むものであり、例えば、ベンジル基、フェニル基、3-フェニルプロピル基、 α -メチルベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基などが挙げられる。

【0081】 R^7 としては、第3級ブチル基、第3級ペンチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基が好ましい。

【0082】 R^8 としては、メチル基、第3級ブチル基、第3級ペンチル基が好ましい。

【0083】 R^9 は各々同一または異なっているいてもよく、水素原子または炭素数1~8のアルキル基を示す。炭素数1~8のアルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、第3級ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、6-メチルヘプチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。 R^9 としては、水素原子またはメチル基が好ましい。それぞれの R^7 、 R^8 および R^9 は、同一であっても異なっているてもよい。

【0084】 R^{10} は直接結合、メチレン基、 $-\text{CH}(R^{16})-$ 基(R^{16} は炭素数1~7のアルキル基または炭素数5~8のシクロアルキル基を示す。)または硫黄原子を示す。 R^{16} で表される炭素数1~7のアルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、

ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、第3級ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基などが挙げられる。 R^{16} で表される炭素数5~8のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

【0085】 R^{10} としては、直接結合、メチレン基または $-\text{CH}(R^{16})-$ 基(R^{16} はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基または第3級ブチル基を示す。)が好ましい。

【0086】 R^{11} は炭素数2~8のアルキレン基または $^*\text{CO}-R^{17}$ 基(R^{17} は直接結合または炭素数1~8のアルキレン基を示し、 * は酸素原子側に結合していることを示す。)を示す。炭素数2~8のアルキレン基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、2, 2-ジメチル-1, 3-トリメチレン基などが挙げられ、トリメチレン基が好ましい。 $^*\text{CO}-R^{17}$ 基の * は、カルボニルがホスファイトの酸素原子に結合していることを示す。 R^{17} で表される炭素数1~8のアルキレン基は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、2, 2-ジメチル-1, 3-トリメチレン基などが挙げられる。 R^{17} としては、直接結合またはエチレン基が好ましい。

【0087】 R^{11} は、好ましくは炭素数2~8のアルキレン基であり、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、2, 2-ジメチル-1, 3-トリメチレン基である。

【0088】 R^{12} および R^{14} は、同一または異なっているてもよく、それぞれ水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数1~4のアルキル基で置換された炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数7~12のアラルキル基またはフェニル基を示す。 R^{12} および R^{14} の例としては、前記 R^7 および R^8 で例示したものと同様の基が挙げられる。

【0089】 R^{12} および R^{14} としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基、第2級ブチル基、第3級ペンチル基が好ましい。

【0090】 R^{13} および R^{15} は、いずれか一方がヒドロキシ基、炭素数1~8のアルコキシ基または炭素数7~12のアラルキルオキシ基を示し、もう一方が水素原子または炭素数1~8のアルキル基を示す。炭素数1~8のアルコキシ基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ

基、第2級ブトキシ基、第3級ブトキシ基などが挙げられる。炭素数7～12のアラルキルオキシ基は炭素数1～6の直鎖または分枝鎖アルキル部分を含むものであり、例えば、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基、3-フェニルプロピルオキシ基、 α -メチルベンジルオキシ基、 α 、 α -ジメチルベンジルオキシ基などが挙げられる。炭素数1～8のアルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、第3級ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、6-メチルヘプチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

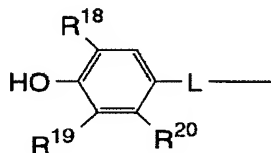
【0091】 R^{13} および R^{15} は、いずれか一方がヒドロキシ基であり、もう一方が水素原子または炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは、 R^{13} がヒドロキシ基であり、 R^{15} が水素原子である。

【0092】一般式(2)により表される化合物としては、具体的には、例えば、6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ第3級ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェビン、2, 10-ジメチル-4, 8-ジ第3級ブチル-6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェビンなどが挙げられる。

【0093】本発明の有機高分子材料用安定剤組成物の構成成分の一つであるフェノール系酸化防止剤としては、一般式(3)

【0094】

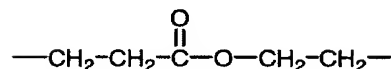
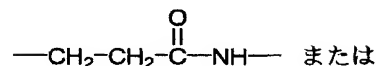
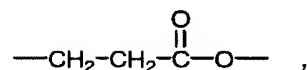
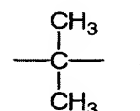
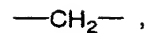
【化18】



【0095】(式中、 R^{18} は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^{19} は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{20} は水素原子またはメチル基を示し、Lは、

【0096】

【化19】



【0097】を示す。)により表される構造を分子内に1または2以上含む化合物などが挙げられる。

【0098】このような化合物としては、具体的には、例えば、 n -オクタデシル 3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-第3級ブチルフェニル]ブタン、ビス(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス(4-第3級ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、3, 9-ビス[2-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-第3級ブチルフェノール、2, 6-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2, 6-ジ第3級ブチル-4-エチルフェノール、2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェノール、ブチル化ヒドロキシアニソール、イソオクチル・3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオネート、ジステアリル・(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-第3級ブチル)ベンジルマロネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-第3級ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ第3

級ブチルフェノール)、2, 2'-ブチリデンビス(4-エチル-6-第3級ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、スチレン化フェノール、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナミド)、ビス

(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3級ブチルフェニル)ブタン、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メチルフェノール]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、エチレングリコール-ビス(3, 3-ビス(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチラート)、2-第3級ブチル-6-(3-第3級ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリラート、2, 2'-オキサミド-ビス[エチル・3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルアニリノ)-2, 4-ジオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、ビス[2-第3級ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、3, 9-ビス[2-[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1, 3, 5-トリス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチルイソシアネート、2, 2-チオジエチレン-ビス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ第3級ペンチルフェニルアクリレートなどが挙げられ、また、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、没食子酸プロピル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシルのそれぞれの化合物も挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0099】好ましいフェノール系酸化防止剤としては、n-オクタデシル 3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシ

ベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-第3級ブチルフェニル]ブタン、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、ビス(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス(4-第3級ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、3, 9-ビス[2-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなどが挙げられる。

【0100】特に好ましいフェノール系酸化防止剤としては、n-オクタデシル 3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0101】本発明において、これらのフェノール系酸化防止剤の1種または2種以上を併せて用いることができる。

【0102】本発明の安定剤組成物により安定化される有機高分子としては、合成有機高分子、天然有機高分子が挙げられる。

【0103】合成有機高分子としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などの合成樹脂が挙げられる。

【0104】熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、含ハロゲン系重合体、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンオキシド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリウレタン樹脂、石油樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ビニルアセタール樹脂、繊維素(セルロース)系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリオキシベンゾイル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリマレイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、フッ素樹脂、アイオノマー、熱可塑性エラストマーなどが挙げられ、これらの混合物を使用することもできる。

【0105】前記ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン、ポリ-3-メチルブチレンなどの炭素数2~8の α -オレフィン単独重合体；エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・ブテン-1ランダム共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン-1ランダム共重合体などの α -オレフィン共重合体；無水マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体などの α -オレフィンと他の単量体との共重合体などが挙げられ、これらの2種類以上または、これらと他の相溶性重合体との混合物を使用することもできる。

【0106】これらのポリオレフィン系樹脂は重合後、触媒残渣を除去する工程を入れた僅かに精製処理を行ったものや、比較的高度に精製したもののほかに、高活性触媒を用い、触媒除去工程を経ないか、または簡略化して得られる触媒残渣を含有するポリオレフィン系樹脂、特に、ハロゲン含有マグネシウム化合物を触媒担体とするチーグラー型触媒やクロム系触媒を用いて得られ、未だ触媒残留物除去工程を経ない結晶性ポリオレフィン系樹脂であってもよい（特公昭62-4418号公報、特公平3-56245号公報、米国特許4115639号明細書参照）。さらに、メタロセン系シングルサイト触媒によって得られる分子量分布の非常に狭いポリオレフィン系樹脂であってもよい（ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、ポリマー・ケミストリー・エディション（Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition）第23巻、2151頁（1985年））。

【0107】前記含ハロゲン系重合体としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、塩化ビニル・アクリル酸アルキルエステル共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。

【0108】前記スチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・MMA共重合体、ABS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂、AAS樹脂、EES樹脂など、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0109】前記アクリル系樹脂としては、例えば、ポリアクリレート、ポリメタクリレートなどが挙げられる。

【0110】前記熱可塑性ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

【0111】前記ポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン4・6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン12、ナイロン6・12、ナイロン11・12、アミドなど、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0112】また、熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、フラン樹脂などが挙げられる。

【0113】また、天然有機高分子としては、天然ゴム、蛋白質、セルロースなどの誘導体、鉱油、動植物油、ロウ、油脂などを挙げるができる。本発明の安定化された有機高分子材料組成物に用いられる有機高分子としては、特にポリオレフィン系樹脂、なかでも α -オレフィン単独重合体または α -オレフィン共重合体が好適である。このような有機高分子に本発明の安定剤組成物を配合した場合、優れた酸化防止効果を示す。本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂として最も好適であるのはポリプロピレンまたはポリエチレンである。

【0114】本発明に用いられる6-ヒドロキシクロマン化合物（1）は、特公昭45-23146号公報に記載の方法に準じて合成できる。

【0115】上記のリン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤は既知の化合物であり、それらの多くは酸化防止剤として販売されており、一般に入手可能なものである。本発明で用いる一般式（2）で表されるリン系酸化防止剤は、特開平11-222493号公報に記載の方法に準じて合成することもできる。

【0116】6-ヒドロキシクロマン化合物（1）（成分（a））とリン系酸化防止剤（成分（b））とフェノール系酸化防止剤（成分（c））との割合は、成分（a）と成分（b）と成分（c）との総量に対して、成分（a）が0.5重量%~10重量%、成分（b）と成分（c）との総量が99.5重量%~90重量%であり、好ましくは成分（a）が1重量%~10重量%、成分（b）と成分（c）との総量が99重量%~90重量%であり、より好ましくは成分（a）が1重量%~8重量%、成分（b）と成分（c）との総量が99重量%~92重量%であり、さらに好ましくは、成分（a）が1重量%~6.5重量%、成分（b）と成分（c）との総量が99重量%~93.5重量%であり、特に好ましくは、成分（a）が1重量%~5.5重量%、成分（b）と成分（c）との総量が99重量%~94.5重量%であり、なかでも経済的観点も勘案すると、成分（a）が1重量%~4.5重量%、成分（b）と成分（c）との総量が99重量%~95.5重量%が最も好ましい。

【0117】6-ヒドロキシクロマン化合物（1）を上記範囲の少量で含有する本発明の有機高分子材料用安定剤組成物を用いることにより、着色し難く、加工安定性に優れた有機高分子材料を得ることができる。

【0118】本発明においては、成分（b）の配合量と成分（c）の配合量の重量比は、9:1~1:9、好ましくは4:1~1:4、より好ましくは1:0.5~1:2である。

【0119】成分(b)と成分(c)の重量比が上記範囲である本発明の有機高分子材料用安定剤組成物を用いることにより、着色防止性および加工安定性の優れた有機高分子材料を得ることができる。

【0120】本発明の有機高分子材料組成物中の6-ヒドロキシクロマン化合物(1)の含有量は、有機高分子材料組成物100重量部に対して、0.0005重量部～0.010重量部、好ましくは0.001重量部～0.007重量部であり、さらに好ましくは0.001重量部～0.0055重量部であり、通常0.001重量部～0.005重量部にて用いられ、さらに経済的観点からみて中でも好ましくは0.001重量部～0.0045重量部である。

【0121】本発明の有機高分子材料組成物100重量部に対して、成分(a)と成分(b)と成分(c)との総量は、0.01重量部～1重量部、好ましくは0.02重量部～0.2重量部である。0.01重量部～1重量部とすることにより、着色し難く、加工安定性に優れた有機高分子材料を得ることができる。

【0122】本発明の有機高分子材料組成物には、その性能を損なわない範囲で成分(b)以外のリン系酸化防止剤をさらに配合してもよい。このようなその他のリン系酸化防止剤としては、テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、トリス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、[(2, 4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスフィノ]ビフェニル、[(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ)ホスフィノ]ビフェニル、ビス(2, 4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ビス(2, 4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスファイト、ビス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアerylペンタエリスリトールジホスファイト、ビス[2, 4-ジ(1-フェニル-1, 1-ジメチルメチル)フェニル]ペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェニル)-2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジホスファイト、ビスイソデシルオキシペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)2-エチルヘキシルホスファイト、6-フルオロ-2, 4, 8, 10-テ

トラ第3級ブチル-1, 2-メチル-ジベンゾ[d, g]-1, 3, 2-ジオキサホスホシン、2, 2', 2''-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5'-テトラ第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイト]などが挙げられる。

【0123】特に好ましいその他のリン系酸化防止剤としては、テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、トリス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、ビス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2', 2''-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5'-テトラ第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイト]などが挙げられる。

【0124】また、その他のリン系酸化防止剤をあらかじめ、本発明有機高分子用安定剤組成物と混合しておき、この混合物を有機高分子に添加して使用することもできる。

【0125】本発明の有機高分子材料組成物に、さらに硫黄系酸化防止剤を配合することにより、より安定性に優れた有機高分子材料を得ることができる。

【0126】硫黄系酸化防止剤として、特に限定されないが、好ましくは、ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルスチアerylチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアerylチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、テトラキス[(3-ラウリルチオプロピオニルオキシ)メチル]メタン、テトラキス[(3-ステアerylチオプロピオニルオキシ)メチル]メタン、ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキル(C₁₂～C₁₄)チオプロピオニルオキシ)-5-第3級ブチルフェニル]スルフィドなどが挙げられる。

【0127】本発明の有機高分子材料組成物には、1種または2種以上の硫黄系酸化防止剤を添加することができる。硫黄系酸化防止剤は、有機高分子材料組成物100重量部に対し、好ましくは0.005～5重量部、より好ましくは0.01～1重量部の割合で配合することができる。2種以上の硫黄系酸化防止剤を使用する場合は、その総量が上記範囲となるよう添加することが好ましい。

【0128】本発明の有機高分子材料組成物に、さらに紫外線安定剤や光安定剤を配合することにより、より安定性に優れた有機高分子材料を得ることができる。

【0129】紫外線吸収剤および光安定剤として、サリチル酸系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル系化合物、またはピペリジン系化合物などが挙げられる。

【0130】紫外線吸収剤として用いることができるサリチル酸系化合物として、フェニルサリチレート、p-第3級ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなどが挙げられる。

【0131】紫外線吸収剤として用いることができるベンゾフェノン系化合物として、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン・トリハイドレート、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシベンゾフェノンなどの化合物が挙げられる。

【0132】紫外線吸収剤として用いることができるベンゾトリアゾール系化合物として、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、メチル・3-[3-第3級ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコールとの縮合物、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(2-ヒドロキシ-5-第3級オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾールなどの化合物が挙げられる。

【0133】光安定剤として用いることができるベンゾ

エート系化合物として、n-ヘキサデシル・3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ第3級ブチルフェニル・3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどの化合物が挙げられる。

【0134】紫外線吸収剤として用いることができるシアノアクリレート系化合物として、エチル・2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、オクチル・2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

【0135】紫外線吸収剤として用いることができるニッケル系化合物として、2-エチルヘキシルアミン・ニッケル、ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル、[2, 2'-チオビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノラート]]-n-ブチルアミン・ニッケル、[2, 2'-チオビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノラート]]ニッケルなどの化合物が挙げられる。

【0136】光安定剤として用いることができるピペリジン系化合物として、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル][[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、ポリ[(6-モルホリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル)[[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]](塩化シアヌル/第3級オクチルアミン/1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジールアミノ)ヘキサン縮合物)、1-ヒドロキシエチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸縮合物、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチルジアミン/2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物などの化合物が挙げられる。

【0137】紫外線吸収剤および光安定剤として用いることができる好ましい化合物として、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

2-(2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ポリ
 [[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]] (塩化シアヌル/第3級オクチルアミン/1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン縮合物)などが挙げられる。

【0138】本発明の有機高分子材料組成物には、1種または2種以上の紫外線吸収剤または光安定剤を添加することができる。紫外線吸収剤または光安定剤は、有機高分子材料組成物100重量部に対し、好ましくは0.005~5重量部、より好ましくは0.01~1重量部の割合で配合することができる。2種以上の紫外線吸収剤または光安定剤を使用する場合は、その総量が上記範囲となるよう添加することが好ましい。

【0139】さらに必要に応じて、本発明の安定化された有機高分子材料組成物の性能を著しく損なわない程度の他の添加物、例えば、ハイドロタルサイト類、ステアリン酸カルシウムなどの金属石鹸、ヒドラジン系化合物などの重金属不活性化剤、モノアルキル錫トリス(チオグリコール酸オクチルエステル)、ジアルキル錫トリス(チオグリコール酸オクチルエステル)、モノアルキル錫トリス(マレイン酸モノアルキルエステル)またはジアルキル錫トリス(マレイン酸モノアルキルエステル)などの有機錫安定剤、エポキシ化大豆油またはエポキシオクチルステアレートなどのエポキシ化合物、各種の有機顔料、リン酸エステルなどの難燃剤、カチオン系またはアニオン系界面活性剤などの帯電防止剤、脂肪族アミドまたは脂肪酸の低級アルコールエステル類などの滑剤、アクリル系高分子加工助剤、ジ-2-エチルヘキシルフタレートまたはジ-2-エチルヘキシルアジペートなどの可塑剤、酸化アルミニウムなどの充填剤、重炭酸ナトリウムまたはアゾジカルボンアミドなどの発泡剤などの1種以上と併用することもできる。

【0140】また、本発明の有機高分子材料組成物に、必要に応じて、結晶核剤、透明化剤などと併用することもできる。

【0141】結晶核剤、透明化剤として、ビス(p-第3級ブチル安息香酸)ヒドロキシアルミニウム、ビス(4-第3級ブチルフェニル)ホスフェートナトリウム、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)ホスフェートナトリウム、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)ホスフェートヒドロキシアルミニウム、2, 2'-メチレンビス

(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)ホスフェートヒドロキシアルミニウムとステアリン酸リチウムとの1:1の組成物、ジベンジリデンソルビトール、ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-クロロベンジリデン)ソルビトールなどが挙げられる。

【0142】本発明に係る有機高分子材料組成物を調製するには、6-ヒドロキシクロマン化合物(1)、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤と、さらに必要に応じて硫黄系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、あるいはその他添加剤とを、それぞれ所定量秤量し、有機高分子に混合すればよく、混合した後に混練してもよい。

【0143】混合する際には、有機高分子に添加物を混合する際に従来から使用されている混合機、例えば、ボールミル、ペブルミル、タンブルミキサー、チェンジカンミキサー、スーパーミキサー(ヘンシェルミキサー)などを使用することができ、混練する際には、有機高分子に添加物を混練する際に従来から使用されている混練機、例えば、ミキシングロール、パンバリーミキサー、Σ羽根型混合機、高速二軸連続ミキサー、押出機型混練機などを使用することができる。

【0144】本発明に係る有機高分子材料組成物は、従来から知られている有機高分子材料の各種成形法、例えば、射出成形法、押出成形法、カレンダー成形法、吹込み成形法、圧縮成形法などによって、目的の製品に成形することができる。製品は特に制限がなく、屋内で使用されるもの、屋外で使用されるもののいずれでもよく、具体的には、電気製品の部品、電子製品の部品、農業機械の部品、農業用製品、水産機械の部品、水産用製品、自動車の部品、日用品、雑貨品などが挙げられる。

【0145】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0146】流動性の尺度として、有機高分子材料、特に合成樹脂の成形加工性を予想したり、規格表示や品質管理を行なう目的で、メルトインデックス(以下、MIともいう。)が、工業的に広く用いられている。MIは、一定温度で溶融した有機高分子材料を規定の長さとし、10分間の流量を重量(g単位)で表した数値であり、溶融粘度の指標として使われている。高分子重合体のうちポリプロピレンの場合には、その数値が小さいほど加工安定性がよく、大きいほど加工安定性が悪いと考えられ、また、MIを繰り返し測定することにより、その数値の変動の少ないものが、加工安定性に優れているとされている。

【0147】また、添加剤を有機高分子材料、特に合成樹脂に練り込んだ場合、変色度の尺度として黄色度(YIともいう。)も一般的に広く用いられている。YIは

カラーメーターにより測定し、数値の大きいほど変色度または着色度が大きいことを示し、小さいほど加工時の着色が少なく優れているとされている。

【0148】高分子材料の流動性の尺度としては、MIを測定することが一般的であるが、ポリエチレン樹脂のような熱履歴により分子架橋と分子切断の両方を起こして劣化が進行していく材料では、単にMIだけの評価では劣化程度の把握は困難である。そのためラボプラストミルを使用し、混練中のトルク変化を追跡してトルクが上昇し始めるまでの時間（以下、トルク上昇開始時間という）を求め、この数値が大きいほど熱安定性が良好であるとされている。

【0149】合成例1

2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマンの合成例

50mlの4頸コルベンに、2, 3, 5-トリメチルヒドロキノン5.0g、塩化亜鉛0.8g、酢酸0.35ml、メチルエチルケトン4ml、トルエン15mlを仕込み加熱した。100℃のとき、イソプレン2.5gをトルエン5mlに加えた溶液を、還流下に、2時間で滴下した。滴下後、更に4時間還流を続けた後、室温まで冷却した。反応物を分液ロートに移し50mlの水で3回洗浄後、溶媒を留去し、6.5gのオイル状物質を得た。これを石油エーテル50mlから再結晶し、融点94～95℃の2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマンの針状結晶を2.5g得た。

元素分析値	炭素原子	水素原子
理論値	76.33%	9.15%
実験値	76.34%	9.10%

【0150】実施例1

本発明のリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤との組合わせに6-ヒドロキシクロマン化合物を併用することによる、加工安定性に対する効果を試験した。ダンブラーミキサーを用いて5分間ドライ混合した表1記載の配合物を用い、直径20mmの押し出し機（ダイス設定温度280℃）でストランドを押し出し、水冷した後に、切断しペレットを得た。これを4回繰り返した。加工安定性を見るために各回毎に押し出したペレットをJISK 7210に準じてメルトインデックス（MI）を測定した。測定温度は230℃、測定荷重は2.16kgfとした。また、各回毎に押し出したペレットについてJISK 7103に準じて黄色度（YI）を測定した。

【0151】配合処方および表1に記載した略号について説明する。

PP：ポリプロピレン（ホモポリマー）

Ca-St：ステアリン酸カルシウム

P-7：6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ第3級ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェニン

T-TT：テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン（吉富ファインケミカル株式会社製、商品名：「トミノックスTT」）

S-12：2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマン（合成例1により合成したものをを用いた。）

MI1欄：1回目に得たペレットにより測定したMI値を示した。

MI4欄：4回目に得たペレットにより測定したMI値を示した。

YI1欄：1回目に得たペレットにより測定したYI値を示した。

YI4欄：4回目に得たペレットにより測定したYI値を示した。

【0152】配合処方を表1に示す。ポリプロピレン（ホモポリマー）を99.825重量部、ステアリン酸カルシウムを0.075重量部、リン系酸化防止剤（P-7）とフェノール系酸化防止剤（T-TT）と6-ヒドロキシクロマン化合物（S-12）との総量を0.100重量部とし、S-12を配合しないかまたは0.001重量部～0.005重量部の配合量とし、リン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤の配合量が同量となるよう「(0.100重量部-(S-12配合量))÷2」により計算した値（重量部）としたものである。

【0153】表1に示した結果から、リン系酸化防止剤としてP-7を使用するとき、酸化防止剤中の相乗化剤（S-12）の割合が1.0、3.0、5.0重量%である実施例組成物（配合1、2、3）は、相乗化剤（S-12）を含まない比較例組成物（配合4）と比べて、MIおよびYIが小さく、従って、ポリプロピレンの加工安定性に優れ、かつ加工時の着色抑制効果に優れていることがわかる。

【0154】

【表1】

	配合処 方名	配合量（重量部）										酸化防 止剤中 の相乗 化剤の 割合 重量%	有機高 分子組 成物中 の相乗 化剤の 割合 (ppm)	MI1	MI4	YI1	YI4
		PP	Ca-St	酸化防止剤													
				(a)相乗化剤		(b)リン系 酸化防止剤		(c)フェノール系 酸化防止剤		(b):(c) 重量比	総 添加量						
				種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量								
実 施 例 比 較 例	配合 1	99.825	0.075	S-12	0.001	P-7	0.0495	T-TT	0.0495	1:1	0.100	1.0	10	2.4	4.5	1.5	7.1
	配合 2	99.825	0.075	S-12	0.003	P-7	0.0485	T-TT	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	2.3	4.3	1.6	7.0
	配合 3	99.825	0.075	S-12	0.005	P-7	0.0475	T-TT	0.0475	1:1	0.100	5.0	50	2.1	4.2	1.6	7.1
	配合 4	99.825	0.075	—	—	P-7	0.0500	T-TT	0.0500	1:1	0.100	—	—	3.3	9.7	1.7	9.8

10

【0155】実施例 2

本発明のリン系酸化防止剤を含有する組成物と、他のリン系酸化防止剤を含有する組成物との加工安定性を比較した。表 2 記載の配合物を、実施例 1 と同じ方法で混合し、繰り返し押し出し、造粒したペレットについて、MI および YI を測定した。

【0156】配合処方および表 2 に記載した略号について説明する。

P-7: 6- [3- (3-第 3 級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ] -2, 4, 8, 10-テトラ第 3 級ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピン

PEPQ: テトラキス (2, 4-ジ第 3 級ブチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト (クラリアント株式会社製、商品名: 「サンドスタブ P-EPQ」)

T202: トリス (2, 4-ジ第 3 級ブチルフェニル) ホスファイト (吉富ファインケミカル株式会社製、商品名: 「トミホス-202」)

HP10: 2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ第 3 級ブチルフェニル) 2-エチルヘキシルホスファイト (旭電化工業株式会社製、商品名: 「アデカスタブ HP-10」) その他の略号の意味は実施例 1 と同様である。

【0157】配合処方を表 2 に示す。ポリプロピレン (ホモポリマー) を 99.825 重量部、ステアリン酸カルシウムを 0.075 重量部、6-ヒドロキシクロマン化合物 (S-12) を 0.003 重量部、リン系酸化防止剤を 0.0485 重量部、フェノール系酸化防止剤 (T-TT) を 0.0485 重量部とした。表 2 に示した結果から、リン系酸化防止剤として P-7 を含有する実施例組成物 (配合 1) は、他のリン系酸化防止剤 (PEPQ、T202、HP10) を含有する比較例組成物 (配合 2、3、4) と比べて、MI および YI が小さく、従って、ポリプロピレンの加工安定性に優れ、かつ加工時の着色抑制効果に優れていることがわかる。

【0158】

【表 2】

	配合処 方名	配合量（重量部）										酸化防 止剤中 の相乗 化剤の 割合 重量%	有機高 分子組 成物中 の相乗 化剤の 割合 (ppm)	MI1	MI4	YI1	YI4
		PP	Ca-St	酸化防止剤													
				(a)相乗化剤		(b)リン系 酸化防止剤		(c)フェノール系 酸化防止剤		(b):(c) 重量比	総 添加量						
				種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量								
実 施 例 比 較 例	配合 1	99.825	0.075	S-12	0.003	P-7	0.0485	T-TT	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	2.3	4.3	1.6	7.0
	配合 2	99.825	0.075	S-12	0.003	PEPQ	0.0485	T-TT	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	2.8	4.9	2.0	8.3
	配合 3	99.825	0.075	S-12	0.003	T202	0.0485	T-TT	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	3.7	8.3	2.7	9.8
	配合 4	99.825	0.075	S-12	0.003	HP10	0.0485	T-TT	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	3.2	7.5	2.3	9.5

40

【0159】実施例 3

本発明のリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤との組合わせに 6-ヒドロキシクロマン化合物を併用することによる、加工時熱安定性に対する効果を試験した。線状低密度ポリエチレン (LLDPE) の加工時熱安定性を評価するために、以下の方法でトルク上昇開始時間を測定した。ピーカー中に表 3 記載の配合物を精秤混合し、ラボプラストミル (東洋精機製作所製 50C-150 型) を用いて 210℃、60rpm の条件で混合 (ミ

キシング) を行い、トルク上昇開始時間を求めた。

【0160】配合処方および表 3 に記載した記号について説明する。

LLDPE: 線状低密度ポリエチレン

Ca-St: ステアリン酸カルシウム

P-7: 6- [3- (3-第 3 級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ] -2, 4, 8, 10-テトラ第 3 級ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピン

50

T-SS: n-オクタデシル 3- (3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (吉富ファインケミカル株式会社製、商品名: 「トミノックスSS」)

S-12: 2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマン (合成例1により合成したものをを用いた。)

【0161】配合処方を表3に示す。LLDPEを99.825重量部、ステアリン酸カルシウムを0.075重量部、リン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤 (T-SS) と6-ヒドロキシクロマン化合物 (S-12) との総量を0.100重量部とし、S-12を配合しないかまたは0.001重量部〜0.005重量部の

配合量とし、リン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤の配合量が同量となるよう「(0.100重量部−(S-12配合量))÷2」により計算した値(重量部)としたものである。

【0162】表3に示した結果から、リン系酸化防止剤としてP-7を使用するとき、酸化防止剤中の相乗化剤 (S-12) の割合が1.0、3.0、5.0重量%である実施例組成物 (配合1、2、3) は、相乗化剤 (S-12) を含まない比較例組成物 (配合4) と比べて、トルク上昇開始時間が長く、従って、LLDPEの加工時熱安定性に優れていることがわかる。

【0163】

【表3】

	配合処 方名	配合量 (重量部)								酸化防 止剤中 の相乗 化剤の 割合 重量%	有機高 分子組 成物中 の相乗 化剤の 割合 (ppm)	トルク上昇 開始時間 (分)	
		LLDPE	酸化防止剤										
			(a)相乗化剤		(b)リン系 酸化防止剤		(c)フェノール系 酸化防止剤		(b):(c) 重量比				総 添加量
			種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量					
実施 例	配合 1	99.825	S-12	0.001	P-7	0.0495	T-SS	0.0495	1:1	0.100	1.0	10	6 6
	配合 2	99.825	S-12	0.003	P-7	0.0485	T-SS	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	7 0
	配合 3	99.825	S-12	0.005	P-7	0.0475	T-SS	0.0475	1:1	0.100	5.0	50	7 2
比較 例	配合 4	99.825	—	—	P-7	0.0500	T-SS	0.0500	1:1	0.100	—	—	1 4

全処方に追加: Ca-St (0.075重量部)

【0164】実施例4

本発明のリン系酸化防止剤を含有する組成物と、他のリン系酸化防止剤を含有する組成物との加工時熱安定性を比較した。実施例3と同じ方法で、表4記載の配合物のトルク上昇開始時間を測定した。

【0165】配合処方および表4に記載した略号について説明する。

P-7: 6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ第3級ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェビン

PEPQ: テトラキス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト (クラリアント株式会社製、商品名: 「サンドスタブP-EPQ」)

T202: トリス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト (吉富ファインケミカル株式会社製、商品名: 「トミホス-202」)

U626: ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト (GE Specialty Chemicals製、商品名: 「ULTR

ANOX626」)

HP10: 2,2-メチレンビス(4,6-ジ第3級ブチルフェニル)2-エチルヘキシルホスファイト (旭電化工業株式会社製、商品名: 「アデカスタブHP-10」)

その他の略号の意味は実施例3と同様である。

【0166】配合処方を表4に示す。LLDPEを99.825重量部、ステアリン酸カルシウムを0.075重量部、6-ヒドロキシクロマン化合物 (S-12) を0.003重量部、リン系酸化防止剤を0.0485重量部、フェノール系酸化防止剤 (T-SS) を0.0485重量部とした。表4に示した結果から、リン系酸化防止剤としてP-7を含有する実施例組成物 (配合1) は、他のリン系酸化防止剤 (PEPQ、T202、U626、HP10) を含有する比較例組成物 (配合2、3、4、5) と比べて、トルク上昇開始時間が長く、従って、LLDPEの加工時熱安定性に優れていることがわかる。

【0167】

【表4】

	配合処 方名	配合量（重量部）									酸化防 止剤中 の相乗 化剤の 割合 重量%	有機高 分子組 成物中 の相乗 化剤の 割合 （ppm）	トルク上昇 開始時間 （分）	
		LLDPE	酸化防止剤											
			(a)相乗化剤		(b)リン系 酸化防止剤		(c)フェノール系 酸化防止剤		(b):(c) 重量比	総 添加量				
			種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量						
実施例	配合 1	99.825	S-12	0.003	P-7	0.0485	T-SS	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	7 0	
比較例	配合 2	99.825	S-12	0.003	PEPQ	0.0485	T-SS	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	6 0	
	配合 3	99.825	S-12	0.003	T202	0.0485	T-SS	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	3 4	
	配合 4	99.825	S-12	0.003	U626	0.0485	T-SS	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	6 3	
	配合 5	99.825	S-12	0.003	HP10	0.0485	T-SS	0.0485	1:1	0.100	3.0	30	4 8	

全処方に追加: Ca-St (0.075重量部)

【0168】

【発明の効果】本発明の安定剤組成物は、一般式(2)で表されるリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤に、6-ヒドロキシクロマン化合物(1)を少量配合したことを特徴とする。本発明の安定剤組成物を、有機高分子材料(特に合成樹脂)の安定剤として使用することにより、加工安定性に優れ、加えて耐熱性も良好な、極

めて有用な安定化された有機高分子材料(特に合成樹脂)組成物を得ることができる。本発明によれば、一般式(2)で表されるリン系酸化防止剤を使用することにより、従来知られている他のリン系酸化防止剤を含有する安定剤組成物と比べて、加工安定性、耐熱性に対する効果に優れた安定剤組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C08L 23/04
23/10

識別記号

F I

C08L 23/04
23/10

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4J002 BB031 BB061 BB121 BB151
EJ018 EL096 EW067 FD036
FD070 FD077 FD078